

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>G01N 31/12, 33/18, 21/35</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 95/18372</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Juli 1995 (06.07.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/04296 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 23. December 1994 (23.12.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 44 441.5      24. December 1993 (24.12.93)    DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> SIEPMANN, Friedrich, W. [DE/DE]; Oberdorf 34, D-64823 Groß-Umstadt (DE). TEUTSCHER, Michael [DE/DE]; Neue Strasse 7, D-64354 Reinheim (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> KATSCHER, Helmut; Fröbelweg 1, D-64291 Darmstadt (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

**(54) Title:** PROCESS AND DEVICE FOR DETERMINING THE CONTENT OF OXIDABLE SUBSTANCES IN AQUEOUS LIQUIDS

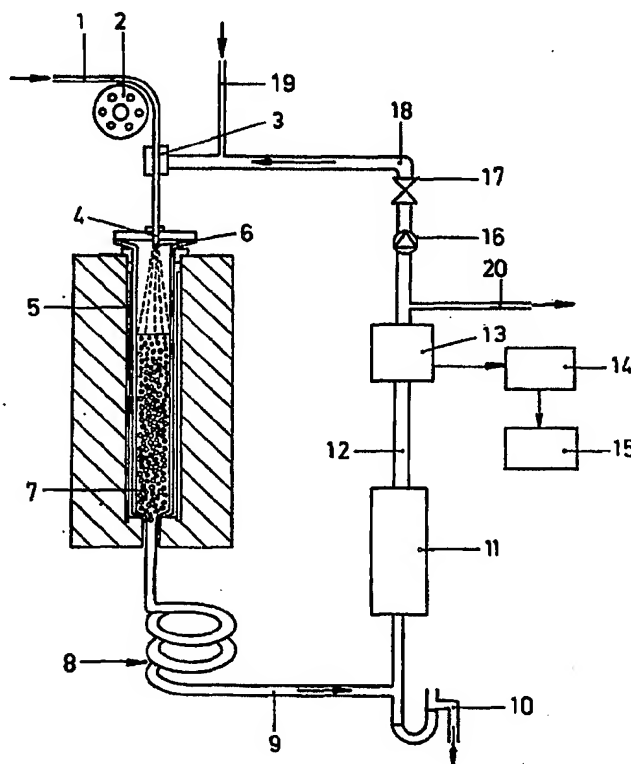
**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BESTIMMUNG DES GEHALTS AN OXIDIERBAREN INHALTSSTOFFEN IN WÄSSRIGEN FLÜSSIGKEITEN

**(57) Abstract**

In order to detect oxidable substances, for example carbon, contained in aqueous liquids, liquid samples are burned in an incinerator (5). The resulting gaseous oxide in the thus obtained waste gas is detected by infra-red measurement (13-15). The waste gas flowing out of the incinerator (5) is returned to the incinerator (5) through a recirculation pipe (18), a small amount of transport gas (19) in comparison with the amount of waste gas being added to the gas flow. The recirculated waste gas conveys the liquid samples to the incinerator (5) and supplies the required spraying energy.

**(57) Zusammenfassung**

Zur Bestimmung von oxidierbaren Inhaltsstoffen, beispielsweise Kohlenstoff, in wässrigen Flüssigkeiten werden Flüssigkeitsproben in einem Verbrennungsofen (5) verbrannt. In dem so erhaltenen Abgas wird das entstandene gasförmige Oxid durch Infrarotmessung ermittelt (13-15). Der aus dem Verbrennungsofen (5) austretende Abgasstrom wird über eine Kreislaufleitung (18) im Kreislauf wieder dem Verbrennungsofen (5) zugeführt, wobei eine im Vergleich zur Menge des Abgasstroms geringe Menge an Transportgas (19) zugegeben wird. Das im Kreislauf geführte Abgas bewirkt die Zufuhr der Flüssigkeitsproben zu dem Verbrennungsofen (5) und liefert die erforderliche Einsprühenergie.



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

## Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in wässrigen Flüssigkeiten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in wässrigen Flüssigkeiten, bei dem Flüssigkeitsproben mittels eines Transportgases einem Verbrennungsofen zugeführt und thermisch behandelt werden und der Inhaltsstoff zu einem gasförmigem Oxid verbrannt wird und in einer Probe des so erhaltenen Abgases der Gehalt an gasförmigem Oxid durch Infrarotmessung ermittelt wird.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet dieses Verfahrens ist die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts und/oder des Stickstoffgehalts in Abwasser. Diese oxidierbaren Inhaltsstoffe werden im allgemeinen wie folgt bezeichnet:

- TC (Total Carbon) der gesamte in der wässrigen Flüssigkeit enthaltene Kohlenstoff;
- TOC (Total Organic Carbon) der gesamte in der wässrigen Flüssigkeit in Form von organischen Verbindungen enthaltene Kohlenstoff;
- TIC (Total Inorganic Carbon) der gesamte in der wässrigen Flüssigkeit in Form von anorganischen Verbindungen enthaltene Kohlenstoff;
- TN (Total Nitrogen) der gesamte in der wässrigen Flüssigkeit enthaltene Stickstoff.

- 2 -

In dem Aufsatz von F. Ehrenberger, "Zur Bestimmung von Sauerstoffbedarfs- und Kohlenstoff-Kennzahlen in der Wasserqualitätsbestimmung", GIT Fachz. Lab. 23 Jg 8/79, S. 738-747, werden verschiedene Methoden zur TOC-Bestimmung beschrieben, die auf der naßchemischen oder thermischen Umsetzung der organischen Inhaltsstoffe und der quantitativen Oxidation beruhen.

Bei den bekannten Verfahren der eingangs genannten Gattung durchläuft die Flüssigkeitsprobe einen Feinfilter, um Partikel zu entfernen, die größer als 100-200 µm sind. Die Flüssigkeitsprobe würde dann - im Falle der Bestimmung des TOC ggf. mit einer Zwischenbehandlung zum Entfernen der anorganischen Verbindungen - dem Verbrennungsofen zugeführt. Dort werden die organischen Inhaltsstoffe thermisch zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) umgesetzt. Das entstandene Kohlendioxid wird mit Hilfe eines Transportgases, das in der Regel auch den nötigen Verbrennungssauerstoff liefert, durch einen Kühler mit Wasserabscheider, einen Gasfilter und eine Infrarot-Auswerteeinheit transportiert. Das bei der Verbrennung entstandene Kohlendioxid wird durch Infrarotmessung bestimmt, und aus diesem Wert wird der TOC errechnet.

Bei dem beschriebenen Verfahren ist das Probenvolumen je Zeiteinheit oder Einzelprobe mit 20-100 µl extrem gering. Das geringe Probenvolumen hat zur Folge, daß die zuführenden Leitungen ebenfalls einen extrem geringen Querschnitt haben müssen, um größere Zeitverluste zu vermeiden.

Ein weiteres bekanntes Verfahren (gwf-wasser/abwasser 120 (1979) H. 5) zur Bestimmung des TOC ohne den Einsatz eines Katalysators erfordert erhöhte Temperaturen (1100 bis 1200°C) und eine längere Aufenthaltszeit im Ofen. Eine

- 3 -

einfache Verlängerung der Aufenthaltszeit im Ofen durch Vergrößerung des Ofenvolumens hat jedoch den Nachteil größerer Totzeiten. Der gleiche Effekt wird bei dem bekannten Verfahren dadurch angestrebt, daß die mit Trägergas vermischte Probe auf ihrem Weg durch den Verbrennungsofen mittels Umlenkblechen (Schikanen) mehrmals durch die heißeste Ofenzone geleitet wird, bevor sie den Ofen verläßt und der Infrarotmessung zur Auswertung zugeführt wird.

Die Probe wird mit Hilfe eines Transportgases (Carrier-Gas) und/oder einer feindüsigen Dosiervorrichtung in den Ofen eingebracht. Hierbei sind folgende Zusammenhänge wichtig:

Das Probenvolumen ist mit 20-100 µl pro Minute oder Einzelprobe extrem gering. Es muß zusammen mit dem Transportgas in den Verbrennungsofen eingespritzt werden. Das Transportgas hat vor allem die Aufgabe, das durch Verbrennung entstandene CO<sub>2</sub>-Gas aus dem Verbrennungsofen bis zu einer Infrarot-Meßkammer zu transportieren. Die Transportgasmenge bestimmt die CO<sub>2</sub>-Austauschzeit im Verbrennungsofen. Die Transportgasmenge verdünnt jedoch das Ergebnissignal des zu messenden CO<sub>2</sub> aus dem der TC, TOC usw. ermittelt wird.

Um unter den zuvor genannten Bedingungen einen guten Eintrag der Abwasserprobe in den Verbrennungsofen zu erreichen, muß eine mechanische Vorrichtung die Probe mit hoher Energie durch eine sehr dünne Düse in den Verbrennungsofen befördern oder die Flüssigkeitsprobe muß mit Hilfe des Transportgases durch eine sehr dünne Düse (Düse mit sehr kleinem Querschnitt) in den Verbrennungsofen gespritzt werden.

- 4 -

Die notwendige Einhaltung der oben genannten Bedingungen hat zur Folge, daß der Einsatz der Einspritzdüsen mit sehr geringem Durchmesser (50-250  $\mu\text{m}$ ) sehr schnell zu Verstopfungen der Düse führt. Vergrößert man die Düse, muß man mehr Transportgas einsetzen, um das Gemisch mit ausreichender Energie in den Verbrennungsofen zu verdüsen. Dadurch wird das Ergebnissignal des  $\text{CO}_2$  verringert.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß zum Eintrag der Flüssigkeitsproben in den Verbrennungsofen eine ausreichend große Gasmenge zur Verfügung steht, ohne daß hierdurch das Ergebnissignal der Infrarotmessung verringert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß aus dem Verbrennungsofen ein Abgasstrom abgeführt wird, der im Kreislauf dem Verbrennungsofen zusammen mit dem Transportgas und den Flüssigkeitsproben gleichzeitig wieder zugeführt wird. Dieses Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

Durch die im Kreislauf durch den Verbrennungsofen geführte Abgasmenge, die vorzugsweise ein Mehrfaches der Menge des Transportgases beträgt, steht zum Eintrag der Flüssigkeitsproben in den Verbrennungsofen eine dann als Transportgas (Carrier-Gas) dienende Gasmenge zur Verfügung, die wesentlich höher ist als die Menge des jeweils frisch zugeführten Trägergases. Diese durch den Verbrennungsofen hindurchgeführte Gasmenge beeinträchtigt jedoch die Infrarotmessung nicht und verringert insbesondere nicht das Ergebnissignal des zu bestimmenden gasförmigen Oxids, beispielsweise des Kohlendioxids, weil das im Kreislauf geführte Abgas bei stationärem Betriebszustand die gleiche Konzentration an gasförmigem Oxid aufweist wie das der Infrarotmessung zu unterwerfende

- 5 -

Abgas, d.h. die Zumischung des im Kreislauf geführten Abgases führt nicht zu einer Verdünnung des zu messenden Abgases.

Durch den erfindungsgemäßen Kreislaufbetrieb können die beiden Aufgaben des Transportgases, nämlich einerseits die Bereitstellung der Verdünnungsenergie für die Flüssigkeitsproben und andererseits der Transport des gasförmigen Oxids aus dem System heraus, so voneinander getrennt werden, daß beide Teilaufgaben mit der jeweils hierfür optimalen Gasmenge ausgeführt werden können. Mit einem großen Gas-Kreislaufstrom kann die Flüssigkeitsprobe durch eine wesentlich größere Düse und mit hoher Energie in den Verbrennungsofen eingespritzt werden; zugleich wird durch die Wahl einer verhältnismäßig kleinen Menge von zugeführtem Transportgas das Ergebnissignal vergrößert. Die erforderliche Mindestmenge des frisch zugeführten Trägergases wird jetzt fast nur noch von der zulässigen Zeitverzögerung des Austausches von gasförmigem Oxid, beispielsweise CO<sub>2</sub> aus dem Verbrennungsofen beeinflußt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der gesamte aus dem Verbrennungsofen abgeführte Abgasstrom die der Infrarotmessung unterworfenen Probe bildet und daß eine der Menge des zugeführten Transportgases entsprechende Abgasmenge aus dem im Kreislauf geführten Abgasstrom entnommen wird. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die zur Infrarot-Messung verwendete Meßkammer bedingt durch ihre Bauart zur sicheren Betriebsweise einen verhältnismäßig großen Gas-Volumenstrom benötigt. Hierbei ist es jedoch erforderlich, den gesamten großen Gasstrom nach dem Austritt aus dem Verbrennungsofen zu trocknen und zu kühlen.

- 6 -

Um den Aufwand für die Trocknung, Kühlung und ggf. Filtrierung des Abgases zu verringern und eine auf einen kleinen Volumenstrom eingestellte Infrarot-Meßkammer zu verwenden, ist gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Erfindungsgedankens vorgesehen, daß aus dem im Kreislauf geführten Abgasstrom die der Infrarot-Messung unterworfenene Probe entnommen wird.

Nur der verhältnismäßig kleine, der Infrarotmessung unterworfenene Gas-Volumenstrom fließt dann über den der Infrarot-Meßkammer vorgeschalteten Kühler, so daß diese Bauteile für einen sehr kleinen Volumenstrom ausgelegt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Weise kontinuierlich durchgeführt werden, daß das Transportgas kontinuierlich zugeführt wird. Die Infrarotmessung kann ebenfalls kontinuierlich oder in einzelnen Schritten durchgeführt werden.

Stattdessen ist es gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Erfindungsgedankens aber auch möglich, das Verfahren so durchzuführen, daß das Transportgas schubweise zugeführt wird und daß ein zwischen zwei Schüben von Transportgas durch Infrarotmessung im Abgas ermittelter Anstieg des Gehalts an gasförmigem Oxid als Signal für die Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in der wässrigen Flüssigkeit ausgewertet wird.

Dieses Verfahren ist besonders vorteilhaft bei besonders geringen Konzentrationen von oxidierbaren Inhaltsstoffen in der wässrigen Flüssigkeit. Während des größten Teils der Meßzeit ist der Transportgasstrom unterbrochen. Bei einer solchen Betriebsweise erhöht sich während der Messung ständig die Konzentration an gasförmigem Oxid im gesamten System, bis eine maximale Konzentration erreicht



- 7 -

ist. Bei Erreichen dieser Grenzwert-Konzentration erfolgt ein Austausch mit einer hohen Transportgasmenge, und der Vorgang beginnt von neuem. Die Änderung der Konzentration pro Zeiteinheit, d.h. der Anstieg des Gehalts an gasförmigem Oxid, wird als Ergebnissignal ausgewertet.

Unter "Transportgas" soll in diesem Zusammenhang auch eine Gasmenge verstanden werden, durch die das im Verbrennungssofen enthaltene Gas ausgetauscht wird. Die im Verbrennungssofen vorhandene, höhere Kohlenstoffkonzentration wird durch den Gasaustausch auf eine niedrigere, definierte Ausgangskonzentration gebracht. Ausgehend von dieser wird dann bei Einbringen einer Flüssigkeitsprobe der Anstieg der Kohlenstoffkonzentration erneut gemessen.

Das letztgenannte Verfahren ist besonders vorteilhaft zur Bestimmung des TOC-Gehalts von Einzelproben, wobei die Zugabe der Probe manuell oder durch eine maschinelle Dosiereinrichtung erfolgen kann.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß aus dem Verbrennungssofen ein Abgasstrom abgeführt wird, der im Kreislauf dem Verbrennungssofen wieder zugeführt wird, und daß dem im Kreislauf zugeführten Abgasstrom im Verbrennungssofen eine einzelne Flüssigkeitsprobe zugegeben wird. Hierbei erfolgt die Zugabe der Flüssigkeitsprobe nicht kontinuierlich, sondern in einem einzelnen Schub, beispielsweise auch von Hand mittels einer Injektionsspritze.

Die Erfindung betrifft auch eine vorteilhafte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Ausgehend von einer bekannten Vorrichtung mit einer Flüssigkeits-Dosiereinrichtung zur Zuführung von Flüssigkeitsproben

über eine Flüssigkeitsleitung zu einem Verbrennungsofen, mit einer in einen Einlaß des Verbrennungsofens mündenden Zufuhrleitung für Transportgas, einer einem Auslaß des Verbrennungsofens über einen Kühler nachgeschalteten Infrarot-Meßkammer und einer Gasabfuhrleitung ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Auslaß des Verbrennungsofens eine Kreislaufleitung abgezweigt ist, die über eine Kreislaufpumpe und eine Kreislauf-Dosiereinrichtung in den Einlaß des Verbrennungsofens mündet. Die Kreislaufleitung kann stromab von der Infrarot-Meßkammer abgezweigt sein. Stattdessen ist es auch möglich, daß die Kreislaufleitung zwischen dem Auslaß des Verbrennungsofens und dem nachgeschalteten Kühler abgezweigt ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind Gegenstand weiterer Unteransprüche.

Die Erfindung wird nachfolgend an Ausführungsbeispielen näher erläutert, die in der Zeichnung dargestellt sind.

Es zeigt:

Fig. 1 in vereinfachter Darstellungsweise eine Vorrichtung zur Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehalts von Abwasser,

Fig. 2 in einer Darstellung entsprechend der Fig. 1 eine abgewandelte Ausführungsform,

Fig. 3 in vergrößerter, ebenfalls schematischer Darstellungsweise eine Mischkammer am Einlaß des in den Fig. 1 und 2 gezeigten Verbrennungsofens und

Fig. 4 eine in den Verbrennungsofen mündende Verdüsungsvorrichtung.

- 9 -

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel wird eine dem zu untersuchenden Abwasser entnommene definierte Flüssigkeitsprobe nach dem Passieren eines (nicht dargestellten) Feinfilters und ggf. einer Zwischenbehandlung zum Entfernen des anorganischen Anteils über eine Flüssigkeitsleitung 1 und eine Dosierpumpe 2, die eine Flüssigkeits-Dosiereinrichtung bildet, einer Mischbatterie 3 zugeführt. Von dort gelangt die Flüssigkeitsprobe zu einem Einlaß 4 eines beispielsweise als Pyrolyserohr ausgeführten Verbrennungsofens 5, in den sie über eine Düse 6 eingesprüht wird. Der Verbrennungsofen 5 enthält einen Katalysator 7, der der Verbrennung der in der Flüssigkeitsprobe enthaltenen oxidierbaren Inhaltsstoffe, beispielsweise Kohlenstoff, zu einem gasförmigen Oxid, beispielsweise Kohlendioxid, dient.

Über einen schematisch als Kühlschlange dargestellten Vorkühler 8 gelangt das im Verbrennungsofen 5 erzeugte Abgas über eine Leitung 9, an die ein Syphon 10 mit Wasserabscheider angeschlossen ist, zu einem Kühler 11. Dort wird das Abgas getrocknet und gekühlt, bevor es über eine Leitung 12 und ggf. über ein (nicht dargestelltes) Filter in eine Infrarot-Meßkammer 13 eintritt.

In der Infrarot-Meßkammer 13 wird mittels einer Infrarotmessung der Gehalt an gasförmigem Oxid, beispielsweise Kohlendioxid, bestimmt. Das Meßsignal wird einem Rechner 14 zugeführt, der ein Ergebnissignal an eine Anzeige- und/oder Aufzeichnungseinrichtung 15 liefert.

Nach dem Austritt aus der Infrarot-Meßkammer 13 wird der Abgasstrom im Kreislauf über eine Kreislaumpumpe 16 und ein als Kreislauf-Dosiereinrichtung dienendes einstellbares Dosierventil 17 der Mischbatterie 3 zugeführt, von wo aus er wieder in den Verbrennungsofen 5 gelangt.

- 10 -

Vor dem Eintritt in die Mischbatterie 3 wird dem Abgasstrom in der Kreislaufleitung 18 eine im Vergleich dazu geringe Menge an Transportgas über eine Zufuhrleitung 19 zugemischt. Das Transportgas enthält auch den für die Verbrennung im Verbrennungsofen 5 notwendigen Sauerstoff.

Eine der zugeführten Transportgasmenge entsprechende Abgasmenge wird nach der Infrarot-Meßkammer 13 über eine Gasabfuhrleitung 20 aus dem System abgeführt.

Während bei bisher üblichen Vorrichtungen, die keine Kreislaufleitung 18 aufweisen, eine Düse 6 mit einem Durchmesser von beispielsweise 0,25 mm verwendet wird und eine Transportgasmenge von 50 ml/min zugeführt wird, kann bei einer entsprechenden Vorrichtung gemäß Fig. 1 eine Düse 6 mit einem Durchmesser von 1,0 mm verwendet werden. Die in der Kreislaufleitung 18 zugeführte, umlaufende Abgasmenge beträgt 1.500 ml/min, während die Trägergasmenge ebenfalls 50 ml/min beträgt.

Bei diesem Beispiel mit einer gegenüber dem bekannten Verfahren 30-fach höheren Einsprüh-Gasmenge ist ein 16-fach größerer Düsenquerschnitt der Düse 6 möglich. Die Einblasenergie zum Eintrag der Flüssigkeitsprobe in den Verbrennungsofen 5 ist dann ungefähr doppelt so groß. Die rechnerische mittlere Aufenthaltszeit erhöht sich von 1,4 Minuten auf etwa 1,6 Minuten. Durch die Führung der Abgasmenge im Kreislauf durch die Kreislaufleitung 18 ist es möglich, das Ergebnissignal des zu bestimmenden gasförmigen Oxids, beispielsweise des Kohlendioxids, durch Halbierung des Trägergasstroms von 50 auf 25 ml/min zu verdoppeln. Die mittlere Aufenthaltszeit erhöht sich dann von 1,6 auf 3,2 Minuten.

- 11 -

Während beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 die Kreislaufleitung 18 stromab von der Infrarot-Meßkammer 13 abgezweigt ist, ist beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 die Kreislaufleitung 18' zwischen dem Auslaß des Verbrennungsofens 5, an den sich der Vorkühler 8 anschließt, und dem nachgeschalteten Kühler 11 abgezweigt. Die durch die Kreislaufleitung 18' im Kreislauf geführte Abgasmenge wird in der schon vorher beschriebenen Weise über die Kreislaufpumpe 16 und das einstellbare Dosierventil 17 zur Mischbatterie 3 und von dort wieder in den Verbrennungsofen 5 geführt.

Eine demgegenüber wesentlich kleinere Abgasmenge wird über eine Leitung 9', an die der Syphon 10 mit Wasserabscheider angeschlossen ist, und den Kühler 11 zur Infrarot-Meßkammer 13 geleitet, von wo er über die Gasabfuhrleitung 20' abgeführt wird. Die Infrarotmessung und die Signalauswertung im Rechner 14 und in der Anzeige- bzw. Registriereinrichtung 15 erfolgt in der schon vorher beschriebenen Weise.

Fig. 3 zeigt Einzelheiten der dem Einlaß 4 des Verbrennungsofens 5 vorgeschalteten Mischbatterie 3. Dort wird das mit dem Transportgas vermischte, im Kreislauf geführte Abgas in die Flüssigkeitsleitung 1 eingeführt, die dann mit der Düse 6 in den Verbrennungsofen 5 mündet. Die Mischbatterie 3 weist eine die Flüssigkeitsleitung 1 umgebende Gaskammer 21 auf, in die eine das Transportgas und das im Kreislauf geführte Abgas zuführende Gasleitung 22 mündet, die einen Teil der Kreislaufleitung 18 bzw. 18' bildet.

In der Flüssigkeitsleitung 1 ist innerhalb der Gaskammer 21 eine Gaseintrittsöffnung 23 vorgesehen. Durch diese Gaseintrittsöffnung 23 tritt das Gas aus der Gaskammer 21 in die Flüssigkeitsleitung 1 ein. Da die eintretende

- 12 -

Gasmenge im Vergleich zur Flüssigkeitsmenge in der Flüssigkeitsleitung 1 sehr groß ist, liefert das eintretende Gas die Transportenergie, um die Flüssigkeit durch die aus der Mischbatterie 3 austretende Leitung 1' zur Düse 6 zu transportieren und dort zu versprühen. Wegen der verhältnismäßig großen Gasmenge kann die Leitung 1' mit ausreichend großem Querschnitt und der jeweils gewünschten Länge ausgeführt werden, ohne daß dadurch die Verweilzeit der Flüssigkeitsprobe wesentlich erhöht würde. Da die Düse 6 mit verhältnismäßig großem Querschnitt ausgeführt sein kann, treten auch keine Verstopfungen auf.

Abweichend von den dargestellten Ausführungsbeispielen kann auf das Dosierventil 17 verzichtet werden, wenn die Kreislaufpumpe als eine zugleich die Kreislauf-Dosiereinrichtung bildende Dosierpumpe ausgeführt ist.

Anstelle der beschriebenen kontinuierlichen Messung kann die Vorrichtung nach Fig. 1 auch so betrieben werden, daß die Zufuhr von Transportgas über die Zufuhrleitung 19 vollständig unterbrochen wird. Beim weiteren Betrieb der Vorrichtung steigt dann die Konzentration an gasförmigem Oxid infolge der weiteren Zufuhr von Flüssigkeitsproben an. Mittels der Infrarotmessung in der Infrarot-Meßkammer 13 wird dieser Konzentrationsanstieg ermittelt und liefert ein Signal für die Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen. Wenn ein vorgegebener Grenzwert der Konzentration erreicht ist, wird über die Zufuhrleitung 19 eine größere Menge Transportgas zugeführt. Die gleiche Menge an Abgas wird ebenso schubweise durch die Gasabfuhrleitung 20 abgeführt. Zugleich sinkt die Konzentration an gasförmigem Oxid im Abgasstrom rasch ab, so daß ein neuer Meßzyklus beginnen kann. Dieser Vorgang kann fortlaufend wiederholt werden, um kontinuierlich zugeführte Flüssigkeit zu untersuchen; es ist aber so auch möglich, nur eine einzelne Flüssigkeitsprobe zu

- 13 -

untersuchen, wobei in der Zeitspanne zwischen zwei Messungen eine definierte Flüssigkeitsmenge zugegeben wird.

Fig. 4 zeigt eine Verdüsungsvorrichtung 24, die in das Innere des Verbrennungsofens 5 mündet. Die Verdüsungsvorrichtung 24 weist eine innenliegende Flüssigkeitsleitung 25 auf, die das Ende der Flüssigkeitsleitung 1 bildet. Die Flüssigkeitsleitung 25 ist von einem das Kreislaufgas führenden Mantelspalt 26 umgeben, der gemeinsam mit der innenliegenden Flüssigkeitsleitung 25 endet. Die Kreislaufleitung 18 ist an ein die Flüssigkeitsleitung 25 umgebendes Mantelrohr 27 angeschlossen, dessen Auslaß der Mantelspalt 26 ist.

Die in Fig. 4 dargestellte Verdüsungsvorrichtung 24 kann anstelle der in Fig. 3 gezeigten Anordnung am Einlaß des Verbrennungsofens 5 angeordnet werden. Der um die Mündung der Flüssigkeitsleitung 25 aus dem Mantelspalt 26 austretende Gasstrom führt zu einer wirksamen Verdüsung der aus der Flüssigkeitsleitung 25 austretenden Flüssigkeit, die unmittelbar nach dem Austritt in kleinste Flüssigkeitsteilchen zerlegt wird.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in wässrigen Flüssigkeiten, bei dem Flüssigkeitsproben mittels eines Transportgases einem Verbrennungsofen zugeführt und thermisch behandelt werden und der Inhaltsstoff zu einem gasförmigem Oxid verbrannt wird und in einer Probe des so erhaltenen Abgases der Gehalt an gasförmigem Oxid durch Infrarotmessung ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Verbrennungsofen ein Abgasstrom abgeführt wird, der im Kreislauf dem Verbrennungsofen zusammen mit dem Transportgas und den Flüssigkeitsproben gleichzeitig wieder zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte aus dem Verbrennungsofen abgeführte Abgasstrom die der Infrarotmessung unterworfenen Probe bildet und daß eine der Menge des zugeführten Transportgases entsprechende Abgasmenge aus dem im Kreislauf geführten Abgasstrom entnommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem im Kreislauf geführten Abgasstrom die der Infrarotmessung unterworfenen Probe entnommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des im Kreislauf geführten Abgasstroms ein Mehrfaches der Menge des Transportgases beträgt.



- 15 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß das Transportgas kontinuierlich zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Transportgas schubweise zugeführt wird und daß ein zwischen zwei Schüben von Transportgas durch Infrarotmessung im Abgas ermittelter Anstieg des Gehalts an gasförmigem Oxid als Signal für die Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in der wässrigen Flüssigkeit ausgewertet wird.

7. Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in wässrigen Flüssigkeiten, bei dem Flüssigkeitsproben einem Verbrennungsofen zugeführt und thermisch behandelt werden und der Inhaltsstoff zu einem gasförmigem Oxid verbrannt wird und in einer Probe des so erhaltenen Abgases der Gehalt an gasförmigem Oxid durch Infrarotmessung ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Verbrennungsofen ein Abgasstrom abgeführt wird, der im Kreislauf dem Verbrennungsofen wieder zugeführt wird, und daß dem im Kreislauf geführten Abgasstrom im Verbrennungsofen eine einzelne Flüssigkeitsprobe zugegeben wird..

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1-7 mit einer Flüssigkeits-Dosiereinrichtung zur Zuführung von Flüssigkeitsproben über eine Flüssigkeitsleitung zu einem Verbrennungsofen, mit einer in einem Einlaß des Verbrennungsofens mündenden Zufuhrleitung für Transportgas, einer einem Auslaß des Verbrennungsofens über einen Kühler nachgeschalteten Infrarot-Meßkammer und einer Gasabfuhrleitung, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Auslaß des Verbrennungsofens (5) eine Kreislaufleitung (18, 18') abgezweigt ist, die

- 16 -

über eine Kreislaufpumpe (16) und eine Kreislauf-Dosiereinrichtung (17) in den Einlaß (4) des Verbrennungsofens (5) mündet.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8 zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislaufleitung (18) stromab von der Infrarot-Meßkammer (13) abzweigt ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 8 zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislaufleitung (18') zwischen dem Auslaß des Verbrennungsofens (5) und dem nachgeschalteten Kühler (11) abzweigt ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislaufpumpe (16) eine zugleich die Kreislauf-Dosiereinrichtung bildende Dosierpumpe ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislauf-Dosiereinrichtung ein einstellbares Dosierventil (17) ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeits-Dosiereinrichtung eine Dosierpumpe (2) ist.

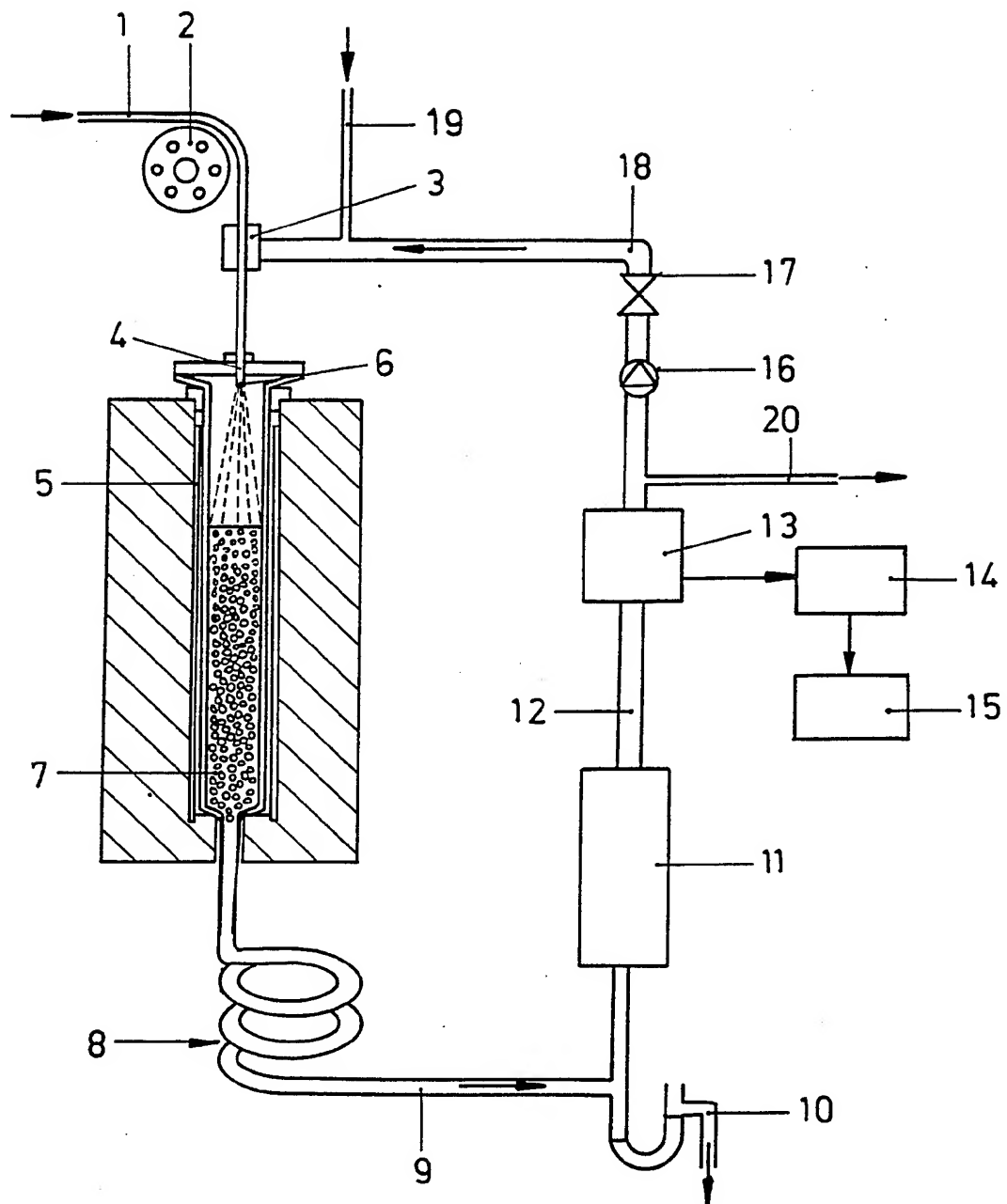
14. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einlaß (4) des Verbrennungsofens eine Mischbatterie (3) vorgeschaltet ist, in der das mit dem Transportgas vermischte, im Kreislauf geführte Abgas in die Flüssigkeitsleitung (1) eingeführt wird, und daß die Flüssigkeitsleitung (1 bzw. 1') mit einer Düse (6) in den Verbrennungsofen (5) mündet.

- 17 -

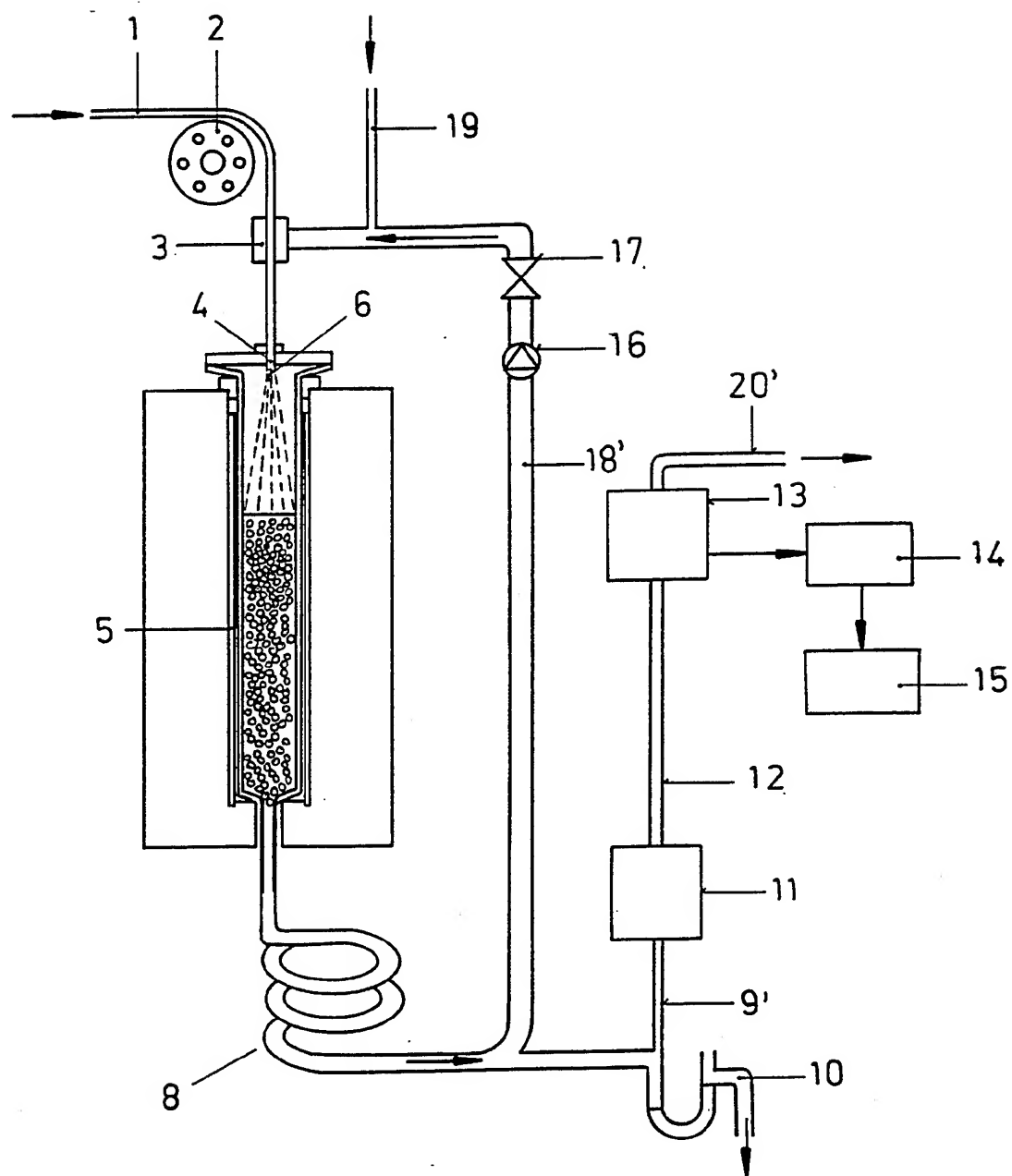
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischbatterie (3) eine die Flüssigkeitsleitung (1) umgebende Gaskammer (21) aufweist, in die eine das Transportgas und das im Kreislauf geführte Abgas zuführende Gasleitung (22) mündet, und daß in der Flüssigkeitsleitung (1) in der Gaskammer (21) mindestens eine Gaseintrittsöffnung (23) vorgesehen ist.

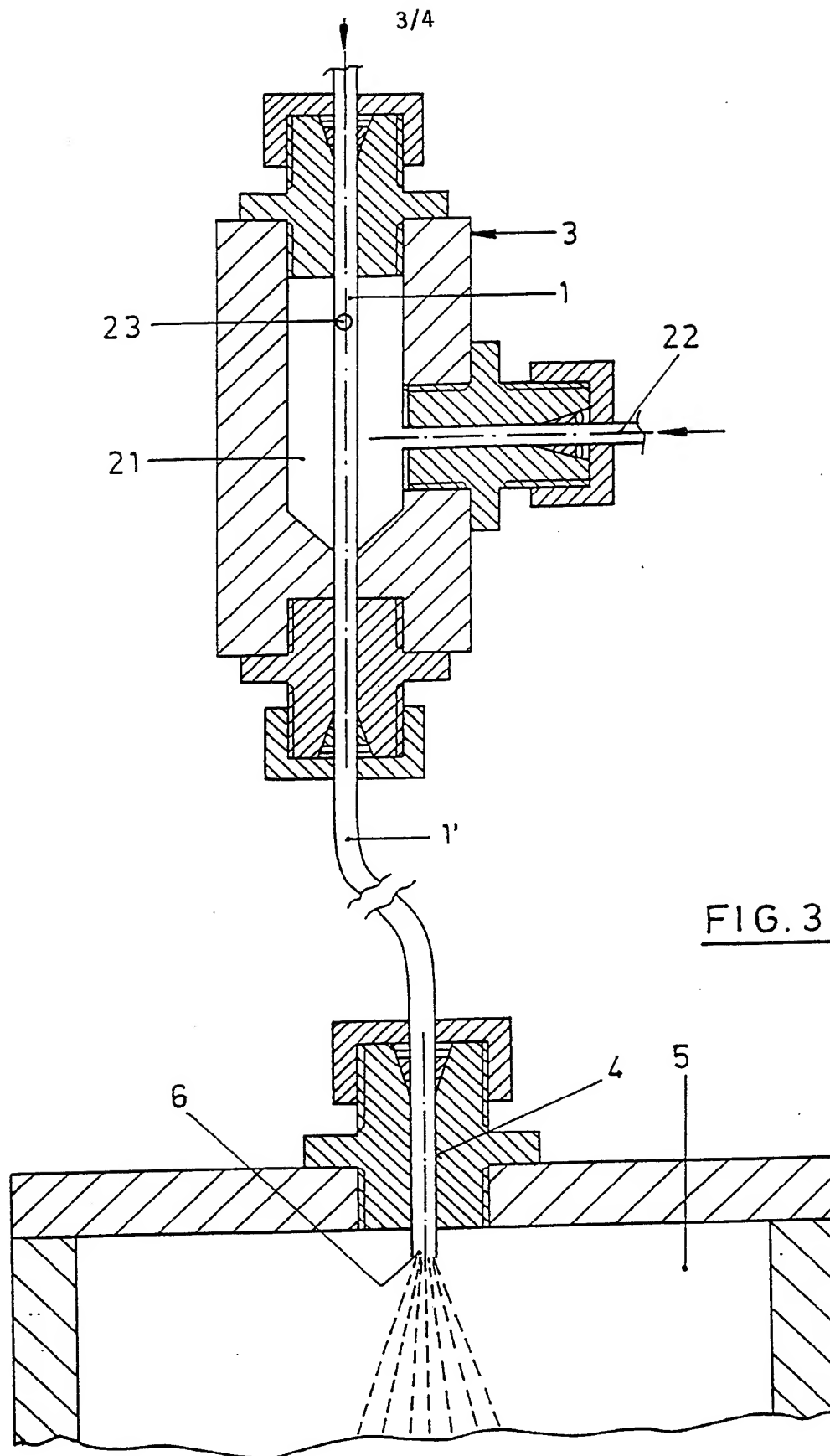
16. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verdüsungsvorrichtung (24) in das Innere des Verbrennungsofens (5) mündet, die eine innenliegende Flüssigkeitsleitung (25) aufweist, die von einem das Kreislaufgas führenden Mantelspalt (26) umgeben ist, der gemeinsam mit der innenliegenden Flüssigkeitsleitung (25) endet.

1/4

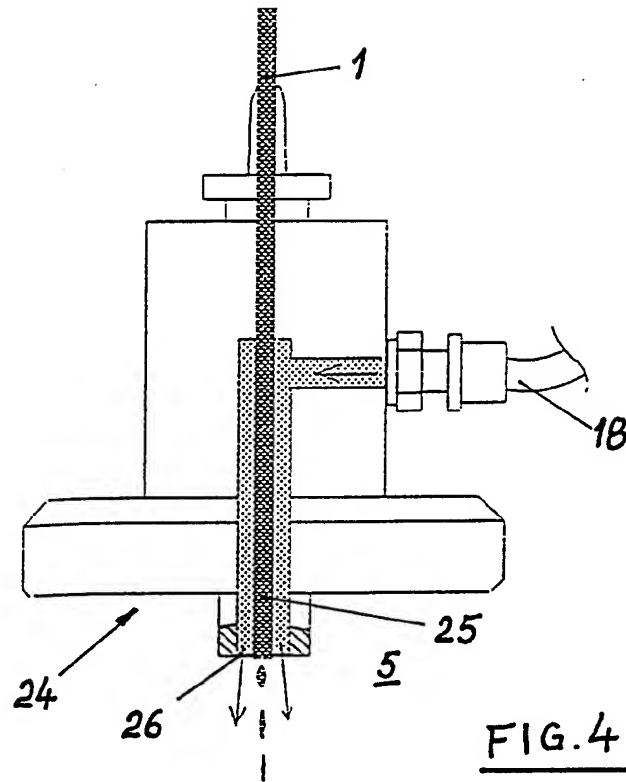
FIG. 1

2/4

FIG. 2



4/4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/04296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 G01N31/12 G01N33/18 G01N21/35

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,3 985 505 (BREDEWEG) 12 October 1976 see column 1, line 58 - column 2, line 25 see column 2, line 47 - column 4, line 14; figure 1	1,2,5
A	---	8,9,11
Y	WO,A,93 17333 (FLUID DYNAMICS) 2 September 1993 see page 1, paragraph 1 - page 2, paragraph 1 see page 5, last paragraph - page 8, paragraph 3; figures 1,2	1,2,5
A	---	1
A	DE,A,24 58 143 (ASTRO ECOLOGY) 10 June 1976 see page 4, paragraph 3 - page 6, paragraph 1; figure 1 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 1995

Date of mailing of the international search report

21. 04. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. ( + 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: ( + 31-70) 340-3016

Authorized officer

Krametz, E



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/04296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3985505	12-10-76	CA-A- 1029984	25-04-78
		DE-A- 2507541	26-05-76
		FR-A,B 2292232	18-06-76
		GB-A- 1478274	29-06-77
		JP-A- 51062786	31-05-76
		SE-A- 7502585	24-05-76
<hr/>			
WO-A-9317333	02-09-93	AU-B- 3637893	13-09-93
<hr/>			
DE-A-2458143	10-06-76	NONE	
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International ktenzeichen  
PCT/EP 94/04296

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 G01N31/12 G01N33/18 G01N21/35

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,3 985 505 (BREDEWEG) 12.Oktober 1976 siehe Spalte 1, Zeile 58 - Spalte 2, Zeile 25 siehe Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 4, Zeile 14; Abbildung 1	1,2,5
A	---	8,9,11
Y	WO,A,93 17333 (FLUID DYNAMICS) 2.September 1993 siehe Seite 1, Absatz 1 - Seite 2, Absatz 1 siehe Seite 5, letzter Absatz - Seite 8, Absatz 3; Abbildungen 1,2	1,2,5
A	DE,A,24 58 143 (ASTRO ECOLOGY) 10.Juni 1976 siehe Seite 4, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1; Abbildung 1	1
	-----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11.April 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21.04.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krametz, E

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentkennzeichen

PCT/EP 94/04296

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3985505	12-10-76	CA-A- 1029984	25-04-78
		DE-A- 2507541	26-05-76
		FR-A,B 2292232	18-06-76
		GB-A- 1478274	29-06-77
		JP-A- 51062786	31-05-76
		SE-A- 7502585	24-05-76
<hr/>			
WO-A-9317333	02-09-93	AU-B- 3637893	13-09-93
<hr/>			
DE-A-2458143	10-06-76	KEINE	
<hr/>			